

Moseley 定律的意义及其新应用^{*}

沈 韩¹, 丘翠环², 张 鸿¹, 李景德¹

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;
2. 广东药学院物理教研室, 广东 广州 510224)

摘 要: 由 Moseley 定律可严格定义量子化学中原子轨道线性组合 (LCAO) 的基函数, 其中的屏蔽常数可由实验完全确定。通过最强化学键原理的计算, 正确给出了水分子的电偶极矩和总电子能量。

关键词: Moseley 定律; 最强化学键原理; 水分子

中图分类号: O481 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 01-0109-03

1 Moseley 定律的意义

Moseley 于 1913 年根据自己的实验结果发现各种原子发射的 X 光频率和原子序 Z 有关, 可归结为一个简单公式, 称为 Moseley 定律。若将 X 光发射归因为一个零能量的电子落入原子的空能级 U , 则此公式可写为

$$U = -(Z - \sigma)^2 \frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \cdots \quad (1)$$

定律支持了周期表按 Z 的次序排列。而且还预言了一些当时未被分离出来的元素的存在; 例如 $Z = 43, 72, 75$ 的 Tc, Hf, Re。

一般著作只将该定律用于原子的内电子, 其实定律也可用于价电子。例如对于锂, 可用经验公式给出

$$\sigma = 2 - \frac{\epsilon_l}{n} - \frac{\delta}{n^2} \quad (2)$$
$$n = 2, 3, 4 \cdots; l = 0, 1, \cdots (n-1)$$

σ 的公式右边的 2 为原子中内电子的数目。 n 为主量子数, l 为角量子数。由锂原子光谱数据可精确得到

$$\begin{cases} \epsilon_0 = 0.380, \epsilon_1 = 0.041, \epsilon_2 = \epsilon_3 = 0 \\ \delta_0 = 0.270, \delta_1 = 0.002, \delta_2 = \delta_3 = 0 \end{cases} \quad (3)$$

对其他原子的价电子, 式 (1) 中的 σ 也可写为类似于式 (2) 的形式。称 σ 为屏蔽常数, 它和 (n, l) 有关。由薛定谔方程

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{nlm} - \frac{(Z - \sigma)}{r} \Psi_{nlm} = U \Psi_{nlm} \quad (4)$$

的精确解立刻就可得到式 (1)。故 σ 意味着原子中其他电子对核电荷的屏蔽作用。式 (1) 和 (4) 表明, 原子中任一个电子的定态运动都可用一个类氢波函数 Ψ_{nlm} 来描述。Moseley 定律给出精确的原

子轨道 (AO), 这是其根本意义。

可惜 Moseley 活得太短, 影响不大; 使物理学史走了另一条曲折的路。1900 年至 1913 年 Rydberg 用了另一个经验公式

$$U = -Z^2 \frac{1}{2(n+a)^2} \quad (5)$$

来处理碱金属光谱数据。1924 年出现波动力学知道了 n 的意义, 就叫 $(n+a)$ 做有效主量子数。后来 Ritz 将式 (5) 修正为

$$U = -Z^2 \frac{1}{2[n+a+\alpha f(n, a)]^2} \quad (6)$$

而 Slater 则将式 (5) 修正为

$$U = -(Z - \sigma')^2 \frac{1}{2(n-a)^2} \quad (7)$$

直至上世纪 50 年代, 归纳了原子光谱和原子电离能的大量实验数据, 找到了对任一原子中任一电子计算 a 和 σ' 的经验方法^[1]。但由式 (7) 不能通过式 (4) 解出精确的 AO。除非令

$$\sigma = \sigma_{nl} = Z - \frac{(Z - \sigma')n}{n - a} \quad (8)$$

回到 Moseley 定律。

2 量子化学中的基函数

在分子和晶体的第一原理 (ab initio) 计算中, 常用原子轨道的线形组合 (LCAO) 来描述体系的单电子态; 其中出现描述各电子之间库仑作用的六重积分, 早期计算机速度太慢, 不能直接作数字积分。只能通过十分复杂的推导找寻六重积分的公式。精确的类氢 AO 具有节面, 无法得出积分公式。故在 Slater 型轨道 (STO) 中保留 AO 的角度因子不变而将其中的径向因子光滑化近似写为^[2]

$$R_{nl}(r) = (2\zeta_{nl})^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta_{nl}r} \quad (9)$$

称 ζ_{nl} 为轨道指数。而在 Gauss 型轨道 (GTO) 中用若干个 $\exp(-\alpha_{nl}r^2)$ 型的线性组合来代替径向因

* 收稿日期: 2002-07-11

基金项目: 广东省“十五”重大科技专项资助项目 (C11102)

作者简介: 沈韩 (1973 年生), 男, 讲师; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

子。这时, 容许 ζ_{nl} 和 α_{nl} 自由调节以得到认为满意的结果。历史造成了量子化学计算结果和基函数的选择有关^[3]。

例如对水分子的自洽场 (SCF) 计算, 可能最小的基函数集合要用 7 个 STO: H (1s), D (1s), O (1s), O (2s), O (2p_x), O (2p_y), O (2p_z), 其中含有 4 个可调理论参数。Aung 依次用了 (7, 10, 17, 26) 个 STO 基函数^[3], 由实验键长和键角得到总电子能量依次为 (−84.89, −85.15, −85.18, −85.19)。但得到水分子的电偶极矩依次为 (1.92, 2.83, 1.95, 2.04) D; 不仅和实验值 1.85 D 不符, 而且显得增加基的个数对计算电偶极矩并无好处。这里 1 D = 3.33 × 10^{−30} C·m。可见用 STO 或 GTO 代替 AO 虽对能量计算影响不大; 但光滑化径向因子严重歪曲了 AO 的电子云分布, 从而不能正确给出分子的电偶极矩。

3 水分子中氢的屏蔽常数

对于氢原子 1s 的轨道, 式 (9) 的 STO 恰好和精确 AO 相同; 只要认为

$$\zeta_{1s} = (Z - \sigma) \quad (10)$$

对于自由氢原子, $Z = 1$, $\sigma = 0$; 因为它只有一个电子, 不能自己屏蔽自己, 但在含氢的分子中, 其他价电子也能以某种几率占据这个 1s 轨道而产生相互屏蔽作用。这时根据 Moseley 定律应有 $\sigma > 0$ 使

$$0 < \zeta_{1s}(H) = (Z_H - \sigma) < 1 \quad (11)$$

然而 Aung^[3] 却用了 $\zeta_{1s} = 1.27$ 。Ransil 等^[4] 在 (LiH, BH, NH, HF) 的 SCF 计算中则依次用了 $\zeta_{1s}(H) = (0.976\ 6, 1.186\ 0, 1.409\ 6, 1.316\ 3)$ 。多数情况下使 $\zeta_{1s} > 1$, 相当于认为质子的正电荷受负电荷屏蔽后显得反而增加了, 很难令人理解。

在最强化学键原理^[5] 中提出了完全不同的量子化学方法, 根据 Moseley 定律由式 (1) 和 (4) 定出精确 AO, σ 可由实验决定。对于水分子, 只须用氢的 1s 和氧的 (2s, 2p) 共 6 个 AO。由氧的第 6 电离能 (137.5 eV) 可定出 $\sigma = 1.639$, 从而得到氧的 2s 和 2p 共 4 个精确 AO。选取水分子中氢的

$\sigma_{1s} = 0.581$, 由实验键长 96.0 pm 和键角 104.76° 计算得到水分子中总电子能量为 −85.14 eV, 和实验值 −85.67 eV 一致^[3]; 而且比 Aung 的结果并不差。但电偶极矩的理论值则和实验值完全相同; 因为现在可调节氢的 σ_{1s} 使两者相等, 即凭实验定出 σ_{1s} 值。这里只用了一个可调参数。Aung 用了 4 个及更多个理论可调参数, 也无法使电偶极矩的理论值调整到接近实验值。

最强化学键原理中不须作 SCF 计算, 故在得出各种积分值后可以将要计算的物理量写为 LCAO 系数的显函数。这里只处理价电子, 内电子的能量可凭 Moseley 定律作近似计算, 事实上许多情况下并不须知道原子中内电子的能量; 因为量子化学感兴趣的是在化学反应中价电子能量的变化。内电子能量可在自由原子问题中解决; 一般认为它在化学反应中并不变化。

从 1954 年至最近^[2,6], 许多作者用 STO 和 GTO 对水分子作过大量计算, 但检索到关于能量和电偶极矩的计算结果都不能像本文那样和实验完全一致, 本文是最强化学键原理的第一个数字计算实例, 得到的结果令人鼓舞。

参考文献:

- [1] 徐光宪, 赵学庄. Slater 型原子轨道和电离能的近似计算的改进[J]. 化学学报, 1956, 22: 441—446.
- [2] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学 (中册) [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 505—593.
- [3] AUNG S, PITZER R M, CHAN S I. Approximate Hartree-Fock wavefunctions, one-electron properties and electronic structure of the water molecule[J]. J Chem Phys, 1968, 49 (5): 2071—2080.
- [4] RANSIL J. Studies in molecular[J]. J Rev Mod Phys, 1960, 32(2): 239—254.
- [5] 李景德, 李智强, 沈韩. 化学键的密度函数理论[J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2000, 39(2): 19—23.
- [6] 波普尔 J A, 贝弗里奇 D L. 分子轨道近似方法理论 [M]. 江元生译. 北京: 科学出版社, 1978: 93—102.

Physical Meaning of Moseley's Law and Its New Application

SHEN Han¹, QIU Cui-huan², ZHANG Hong¹, LI Jing-de¹

(1. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Physics, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510224, China)

Abstract: According to Moseley's law, basis sets of linear combination of atomic orbitals (LCAO) in quantum chemical calculation can be exactly defined, where the screening constants can be completely determined by experiments. With further introducing strongest chemical bond principle, total electron energy and electric dipole moment of water molecule have been calculated, and the results are consistent with experiments quite well.

Key words: Moseley's law; strongest chemical bond principle; water molecule